



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2011 00273**

(22) Data de depozit: **29/03/2011**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/08/2016** BOPI nr. **8/2016**

(41) Data publicării cererii:  
**28/09/2012** BOPI nr. **9/2012**

(73) Titular:  
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
CHIMIE ȘI PETROCHIMIE - ICECHIM,  
SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202,  
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:  
• **SÂRBU ANDREI, STR.VALEA OLTULUI  
NR.16, BL.A 28, SC.C, ET.2, AP.37,  
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **CIRIPOIU ANIȚA LAURA,  
STR. NICOLAE ȚITULESCU NR. 17, BL. H3,  
SC. A, AP. 14, RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO;**  
• **LUNGU ANAMARIA,  
STR. STÂNJENEILOR NR.8, BL.1, SC.A,  
ET.2, AP.9, SINAIA, PH, RO;**  
• **BACALUM FĂNICĂ,  
STR.SERGEANT SCARLAT NR.2, BL.12,  
AP.35, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;**

• **SÂRBU LILIANA, STR.VALEA OLTULUI  
NR.16, BL.A 28, SC.C, ET.2, AP.37,  
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **BOMBOS MIHAELA MARIANA,  
CALEA CRÂNGAȘI NR. 9, BL. 5, AP. 30,  
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**A.-L. RADU, A. SÂRBU, C. DAMIAN, A.  
LUNGU, L. MARA, R. MUNTEANU, L.  
SÂRBU, H. IOVU, "NEW POLYMER  
INORGANIC-ORGANIC HYBRIDS  
OBTAINED THROUGH RADICAL  
POLYMERIZATION", U.P.B. SCI. BULL.,  
SERIES B, VOL. 73, 2011; E. CRĂCIUN, A.  
IONCEA, I. JITARU, M. GHIUREA, O.  
OPREA, "MATERIALE DE ACOPERIRE  
ORGANO-ANORGANICE  
NANOSTRUCTURATE", REVISTA  
ROMÂNĂ DE MATERIALE, VOL. 41(1),  
PP. 64-72, 2011**

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A NANOCOMPOZITELOR  
POLIMERICE HIBRIDE ANORGANIC-ORGANICE PE BAZĂ  
DE ZEOLIȚI NATURALI SAU SINTETICI ȘI  
POLIACRILONITRIL**



# RO 127823 B1

1 Prezenta invenție se referă la un procedeu de obținere a nanocompozitelor polimerice  
hibride, pe bază de zeoliți naturali sau sintetici și poli(acrilonitril), cu aplicații în obținerea de  
3 materiale cu rezistență ridicată la compresiune.

5 Se cunosc mai multe metode de producere a nanocompozitelor polimerice hibride  
anorganic-organice pe bază de polimeri vinilici și zeoliți:

7 - o primă metodă constă din polimerizarea cationică a unor monomeri vinilici în porii  
zeolitelui [US 5068294, 1991; US 6060633, 2000; S. Spange, A. Graser, H. Muller, Y  
Zimmermann, P. Rehac, C. Jager, H. Fuess and C. Baetz, "*Synthesis of inorganic/  
9 organic host guest hybrid materials by cationic vinyl polymerization within Y zeolites and  
MCM41*", Chem. Mater. 13(10), 3698-3708, 2001; S. Spange, A. Graser, A. Huwe, F. Kramer,  
11 C. Tintemann and P. Behrens, "*Cationic host-guest polymerization of N-vinylcarbazole  
and vinyl ethers in MCM-41, MCM 48 and nanoporous glasses*", Chem. Eur J. 7(17), 372-  
13 3728, 2001]. Metoda prezintă dezavantajul că, fiind o polimerizare cationică, este necesar lucrul  
cu substanțe foarte pure și în mediu anhidru, ceea ce complică aparatura și mărește mult costul  
15 produselor. În plus, nu se asigură omogenitatea compozițională a noilor materiale hibride,  
deoarece monomerii pătrund greu în microporii zeolitelui;

17 - o a doua metodă constă în polimerizarea radicalică a monomerilor vinilici: acetat de  
vinil, acrilonitril, stiren etc., în porii zeolitelui [US 7306824, 2008; K. T. Jung, D. K. Hwang, Y.  
19 G. Shul, H. S. Han, W. S. Lee, "*The preparation of isotactic polyacrylonitrile using  
zeolite*", Mat. Lett, 53(3), 180-185, 2002; T. Kyotani, T. Nagai, S. Inoue, A. Tomita,  
21 "*Formation of new type of porous carbon by carbonization in zeolite nanochannels*",  
Chem. Mater., 9, 609-615, 1997]. Metoda aceasta evită lucrul cu substanțe foarte pure și în  
23 mediu anhidru, dar, ca și prima metodă, nu asigură omogenitatea compozițională a hibridelor,  
deoarece monomerii pătrund greu în microporii zeolitelui;

25 - o a treia metodă constă în polimerizarea cationică în porii zeoliților, tratați anterior cu  
substanțe care să ușureze polimerizarea cationică [US 7655300, 2010]. Metoda prezintă  
27 dezavantajul metodelor de polimerizare cationică și, în plus, are dezavantajul că introduce etapa  
de tratare, cu costuri suplimentare legate de prețul substanțelor respective, foarte scumpe.

29 De asemenea, din A.-L. Radu, A. Sârbu, C. Damian, A. Lungu, L. Mara, R. Munteanu,  
L. Sârbu, H. Iovu "New Polymer inorganic-organic hybrids obtained through radical  
31 polymerization", U.P.B. Sci. Bull., Series B, Vol. 73, Iss.1, 2011, este cunoscută sinteza a  
noi nanocompozite polimerice anorganic-organice pe bază de poli(acetat de vinil), unde ca  
33 matrice anorganică s-au utilizat o silice macroporoasă și un zeolit modificat, HZSM-5. Poli-  
merizarea radicalică a monomerului vinilic a avut loc în porii structurii anorganice.

35 În E. Crăciun, A. Ioncea, I. Jitaru, M. Ghiurea, O. Oprea "Materiale de acoperire  
organo-anorganice nanostructurate", Revista Română de Materiale vol. 41 (1), 2011, pag  
37 64-72 sunt dezvăluite materiale de acoperire organo-anorganice nanostructurate, obținute în  
sistemul format din polimer emulsionat-filer anorganic-aditivi. Materiile prime au fost dispersia  
39 anionică de copolimer acrilic cu autoreticulare, nanofiler de tip silice coloidală, agenți de  
coalescență și agent de neutralizare.

41 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea unor nanocompozite  
cu o mare uniformitate compozițională și structurală, printr-un procedeu care permite dirijarea  
43 rezistențelor mecanice la compresiune.

45 Procedeu conform invenției înlătură dezavantajele procedeelelor menționate anterior prin  
aceea că într-o matriță se introduce cantitatea necesară de zeolit natural (clinoptilolit) sau  
47 sintetic (HZSM-5), și o soluție de azoizobutirodinitril cu o concentrație de 0,5...1,5% în  
acrilonitril, astfel încât raportul solid:lichid să fie de 1:0,75...1:1,25 (masă:volum); matrița se

# RO 127823 B1

inertizează, cu azot, timp de 10...20 min, se închide etanș și se introduce într-o baie de ultrasonare, cu apă la temperatura camerei (25°C), unde se lasă timp de 1...3 h, pentru îmbibare, și apoi matrița se introduce în altă baie de ultrasonare, cu apă la o temperatură de 65...70°C, unde se lasă la polimerizare timp de 18...24 h, după care matrița se scoate din baia de ultrasonare și se lasă să se răcească la temperatura camerei, se scoate nanocompozitul polimeric hibrid din matriță și se lasă să se usuce în aer liber, timp de 20...24 h.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

- utilizează materii prime ieftine, precum zeoliții naturali sau sintetici, și un monomer de mare tonaj: acrilonitril;
- evită lucrul cu substanțe foarte pure și în mediu anhidru, evitându-se astfel costurile de investiție și exploatare pentru anhidrizarea materialelor;
- se reduc costurile de producție, deoarece nu este necesară introducerea unei etape de tratare cu agenți de umectare scumpi;
- asigură o mare uniformitate compozițională și structurală nanocompozitelor hibride anorganic-organice, prin îmbibarea și polimerizarea în câmp ultrasonic;
- permite dirijarea rezistențelor mecanice la compresiune ale materialelor, în funcție de raportul solid:lichid și de condițiile de lucru.

Se dau în continuare 6 exemple de realizare a invenției.

## Exemplul 1

Într-o matriță de 50 mL, cu 1 gât, s-au introdus 20 g clinoptilolit și 15 mL de soluție 0,5% de azoizobutirodinitril (AIBN) în acrilonitril (AN). Pe gâtul matriței s-a introdus un tubușor de plastic (cateter) legat la o butelie de azot (99,9%), și s-a pornit purjarea azotului, timp de 10 min. S-a scos apoi tubușorul cateter din matriță și matrița s-a închis etanș, de exemplu, cu furtun de cauciuc strâns cu clemă Hofmann, sau cu alt sistem de etanșare. Matrița s-a introdus într-o baie de ultrasonare, care conține apă la temperatura camerei (25°C), unde s-a lăsat timp de 1 h, pentru îmbibarea zeolitului cu soluția de monomer și inițiator. Apoi matrița s-a introdus într-o altă baie de ultrasonare, care conține apă la temperatura de 65°C, menținută constantă prin recircularea dintr-o baie ultratermostat. Polimerizarea în câmp de ultrasunete are loc timp de 18 h. După scurgerea duratei de polimerizare, matrița s-a scos din baia de ultrasonare și s-a lăsat să se răcească în aer, la temperatura camerei. Apoi s-a scos cu grijă corpul din matriță, iar corpul s-a lăsat în aer liber timp de 20 h. Nanocompozitul obținut prezintă o rezistență la compresiune de 3,2 MPa.

## Exemplul 2

Într-o matriță de 50 mL, cu 1 gât, s-au introdus 20 g clinoptilolit și 25 mL de soluție 1,5% de azoizobutirodinitril (AIBN) în acrilonitril (AN). Pe gâtul matriței s-a introdus un tubușor de plastic (cateter) legat la o butelie de azot (99,9%), și s-a pornit purjarea azotului, timp de 20 min. S-a scos apoi tubușorul cateter din matriță, și matrița s-a închis etanș, de exemplu, cu furtun de cauciuc strâns cu clemă Hofmann, sau cu alt sistem de etanșare. Matrița s-a introdus într-o baie de ultrasonare, care conține apă la temperatura camerei (25°C), unde s-a lăsat timp de 3 h, pentru îmbibarea zeolitului cu soluția de monomer și inițiator. Apoi matrița s-a introdus într-o altă baie de ultrasonare, care conține apă la temperatura de 70°C, menținută constantă prin recircularea dintr-o baie ultratermostat. Polimerizarea în câmp de ultrasunete a avut loc timp de 24 h. După scurgerea duratei de polimerizare, matrița s-a scos din baia de ultrasonare și s-a lăsat să se răcească în aer, la temperatura camerei. Apoi s-a scos cu grijă corpul din matriță, iar corpul s-a mai lăsat în aer liber timp de 24 h. Nanocompozitul obținut prezintă o rezistență la compresiune de 4,0 Mpa.

# RO 127823 B1

## Exemplul 3

Într-o matriță de 50 mL, cu 1 gât, s-au introdus 20 g clinoptilolit și 20 mL de soluție 1,0% de azoizobutirodinitril (AIBN) în acrilonitril (AN). Pe gâtul matriței s-a introdus un tubușor de plastic (cateter) legat la o butelie de azot (99,9%), și s-a pornit purjarea azotului, timp de 20 min. S-a scos apoi tubușorul cateter din matriță, și matrița s-a închis etanș, de exemplu, cu furtun de cauciuc strâns cu clemă Hofmann, sau cu alt sistem de etanșare. Matrița s-a introdus într-o baie de ultrasonare, care conține apă la temperatura camerei (25°C), unde s-a lăsat timp de 2 h, pentru îmbibarea zeolitului cu soluția de monomer și inițiator. Apoi matrița s-a introdus într-o altă baie de ultrasonare, care conține apă la temperatura de 68°C, menținută constantă prin recircularea dintr-o baie ultratermostat. Polimerizarea în câmp de ultrasunete a avut loc timp de 24 h. După scurgerea duratei de polimerizare, matrița s-a scos din baia de ultrasonare și s-a lăsat să se răcească în aer, la temperatura camerei. Apoi s-a scos cu grijă corpul din matriță, iar corpul s-a mai lăsat în aer liber timp de 24 h. Nanocompozitul obținut prezintă o rezistență la compresiune de 4,5 MPa.

## Exemplul 4

Într-o matriță de 50 mL, cu 1 gât, s-au introdus 20 g zeolit sintetic HZSM-5 și 15 mL de soluție 0,5% de azoizobutirodinitril (AIBN) în acrilonitril (AN). Pe gâtul matriței s-a introdus un tubușor de plastic (cateter) legat la o butelie de azot (99,9%), și s-a pornit purjarea azotului, care durează 10 min. S-a scos apoi tubușorul cateter din matriță, și matrița s-a închis etanș, de exemplu, cu furtun de cauciuc strâns cu clemă Hofmann, sau cu alt sistem de etanșare. Matrița s-a introdus într-o baie de ultrasonare, care conține apă la temperatura camerei (25°C), unde s-a lăsat timp de 1 h, pentru îmbibarea zeolitului cu soluția de monomer și inițiator. Apoi matrița s-a introdus într-o altă baie de ultrasonare, care conține apă la temperatura de 65°C, menținută constantă prin recircularea dintr-o baie ultratermostat. Polimerizarea în câmp de ultrasunete a avut loc timp de 20 h. După scurgerea duratei de polimerizare, matrița s-a scos din baia de ultrasonare și s-a lăsat să se răcească în aer, la temperatura camerei. Apoi s-a scos cu grijă corpul din matriță, iar corpul s-a mai lăsat în aer liber timp de 20 h. Nanocompozitul obținut prezintă o rezistență la compresiune de 4,3 MPa.

## Exemplul 5

Într-o matriță de 50 mL, cu 1 gât, s-au introdus 20 g zeolit HZSM-5 și 25 mL de soluție 1,5% de azoizobutirodinitril (AIBN) în acrilonitril (AN). Pe gâtul matriței s-a introdus un tubușor de plastic (cateter) legat la o butelie de azot (99,9%), și s-a pornit purjarea azotului, care durează 20 min. S-a scos apoi tubușorul cateter din matriță, și matrița s-a închis etanș, de exemplu, cu furtun de cauciuc strâns cu clemă Hofmann, sau cu alt sistem de etanșare. Matrița s-a introdus într-o baie de ultrasonare, conținând apă la temperatura camerei (25°C), unde s-a lăsat timp de 3 h, pentru îmbibarea zeolitului cu soluția de monomer și inițiator. Apoi matrița s-a introdus într-o altă baie de ultrasonare, care conține apă la temperatura de 70°C, menținută constantă prin recircularea dintr-o baie ultratermostat. Polimerizarea în câmp de ultrasunete a avut loc timp de 22 h. După scurgerea duratei de polimerizare, matrița s-a scos din baia de ultrasonare și s-a lăsat să se răcească în aer, la temperatura camerei. Apoi s-a scos cu grijă corpul din matriță, iar corpul s-a mai lăsat în aer liber timp de 24 h. Nanocompozitul obținut prezintă o rezistență la compresiune de 4,5 MPa.

## Exemplul 6

Într-o matriță de 50 mL, cu 1 gât, s-au introdus 20 g zeolit HZSM-5 și 20 mL de soluție 1,0% de azoizobutirodinitril (AIBN) în acrilonitril (AN). Pe gâtul matriței s-a introdus un tubușor de plastic (cateter) legat la o butelie de azot (99,9%), și s-a pornit purjarea cu azot, care durează 15 min. S-a scos apoi tubușorul cateter din matriță, și matrița s-a închis etanș, de

## RO 127823 B1

exemplu, cu furtun de cauciuc strâns cu clemă Hofmann, sau cu alt sistem de etanșare. Matrița s-a introdus într-o baie de ultrasonare, care conține apă la temperatura camerei (25°C), unde s-a lăsat timp de 2 h, pentru îmbibarea zeolitului cu soluția de monomer și inițiator. Apoi matrița s-a introdus într-o altă baie de ultrasonare, care conține apă la temperatura de 68°C, menținută constantă prin recircularea dintr-o baie ultratermostat. Polimerizarea în câmp de ultrasunete a avut loc timp de 24 h. După scurgerea duratei de polimerizare, matrița s-a scos din baia de ultrasonare și s-a lăsat să se răcească în aer, la temperatura camerei. Apoi s-a scos cu grijă corpul din matriță, iar corpul s-a mai lăsat în aer liber timp de 24 h. Nanocompozitul obținut prezintă o rezistență la compresiune de 4,7 Mpa.

1  
3  
5  
7  
9

## Revendicare

1

3

5

7

9

11

13

Procedeu de obținere a nanocompozitelor polimerice hibride, pe bază de zeoliți naturali sau sintetici și poliacrilonitril, **caracterizat prin aceea că**, într-o matriță, se introduce cantitatea necesară de zeolit natural, preferabil clinoptilolit, sau sintetic, preferabil HZSM-5, și o soluție de azoizobutirodinitril cu o concentrație de 0,5...1,5% în acrilonitril, astfel încât raportul solid:lichid, masă:volum, să fie de 1:0,75...1:1,25, matrița se inertizează cu azot timp de 10...20 min, se închide etanș și se introduce într-o baie de ultrasonare, cu apă la temperatura camerei, 25°C, unde se lasă timp de 1...3 h, pentru îmbibare, și apoi matrița se introduce în altă baie de ultrasonare, cu apă la o temperatură de 65...70°C, unde se lasă la polimerizare timp de 18...24 h, după care matrița se scoate din baia de ultrasonare și se lasă să se răcească la temperatura camerei, se scoate nanocompozitul polimeric hibrid din matriță, și se lasă să se usuce în aer liber, timp de 20...24 h.



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM  
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci  
sub comanda nr. 376/2016